

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-170430

(P2002-170430A)

(43) 公開日 平成14年6月14日 (2002.6.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 2 H 0 9 0
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 2 H 0 9 2
	9/00		A 4 F 1 0 0
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34	Z 4 G 0 5 9
G 0 2 F 1/1333	5 0 5	G 0 2 F 1/1333	5 0 5 5 G 3 0 7
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-363003(P2000-363003)

(22) 出願日 平成12年11月29日 (2000. 11. 29)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 光井 彰

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電膜付き基体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成膜後の加熱処理や膜表面の研磨などの複雑な製造工程が不要な、表面に凹凸が少ない導電膜付き基体およびその製造方法の提供。

【解決手段】 基体上に、酸化ジルコニウムを主成分とする下地膜が1nm以上150nm以下の膜厚で形成され、該下地膜上に、インジウムと錫との酸化物を主成分とする導電膜が形成され、前記導電膜表面の平均表面粗さR<sub>a</sub>が3.0nm以下であることを特徴とする導電膜付き基体、および、その製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に、酸化ジルコニウムを主成分とする下地膜が1nm以上150nm以下の膜厚で形成され、該下地膜上に、インジウムと錫との酸化物を主成分とする導電膜が形成され、前記導電膜表面の平均表面粗さ $R_a$ が3.0nm以下であることを特徴とする導電膜付き基体。

【請求項2】前記下地膜が1nm以上15nm以下の膜厚である請求項1に記載の導電膜付き基体。

【請求項3】基体上に、酸化ジルコニウムを主成分とする下地膜を1nm以上150nm以下の膜厚で形成し、次いで該下地膜上に、インジウムと錫との酸化物を主成分とする導電膜を形成し、前記導電膜表面の平均表面粗さ $R_a$ が3.0nm以下である導電膜付き基体を得ることを特徴とする導電膜付き基体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電膜付き基体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インジウムと錫との酸化物を主成分とする導電膜（以下、ITO膜ともいう）は、LCD（液晶ディスプレイ）、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子などの表示デバイスや太陽電池などの電極用の透明導電膜として利用されている。ITO膜は、導電性に優れ、可視光透過率が高く、耐薬品性がある一方で、ある種の酸には溶けるので、パターニングしやすいという優れた特徴がある。

【0003】導電性および耐薬品性の観点から、ITO膜は結晶質であることが好ましい。しかし、結晶質の膜は表面に凹凸が生じやすい。ITO膜を有機EL素子などに用いる場合、ITO膜表面の凹凸が大きいと、リーク電流やダークスポットなどの不具合の原因となる。

【0004】10～150℃の比較的低温でITO膜を成膜した後、100～450℃で加熱処理して、ITO膜の結晶配向を（111）配向とし、有機EL素子のリーク電流やダークスポットを抑制することが提案されている（特開平11-87068号公報）。しかし、成膜後に加熱処理することは製造工程が複雑になり、生産性の点で好ましくない。また、ITO膜表面の研磨、酸処理などによりITO膜の表面の凹凸を減らす試みも行われているが、いずれも製造工程が複雑になり、やはり生産性に劣る。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成膜後の加熱処理や膜表面の研磨などの複雑な製造工程が不要な、表面に凹凸が少ない導電膜付き基体およびその製造方法の提供を目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に、酸

化ジルコニウムを主成分とする下地膜が1nm以上150nm以下の膜厚で形成され、該下地膜上に、インジウムと錫との酸化物を主成分とする導電膜（ITO膜）が形成され、前記ITO膜表面の平均表面粗さ $R_a$ が3.0nm以下であることを特徴とする導電膜付き基体を提供する。

【0007】本発明は、また、基体上に、酸化ジルコニウムを主成分とする下地膜を1nm以上150nm以下の膜厚で形成し、次いで該下地膜上に、ITO膜を形成し、前記ITO膜表面の平均表面粗さ $R_a$ が3.0nm以下である導電膜付き基体を得ることを特徴とする導電膜付き基体の製造方法を提供する。本発明において、ITO膜表面の平均表面粗さとは、導電膜付き基体の表面の平均表面粗さの意である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明における基体としては、特に限定されず、ガラス基板などの無機質の基体や、プラスチック基板などの有機質の基体が挙げられる。ガラス基板としては、ソーダライムシリケートガラス基板などのアルカリ含有ガラス基板や、ホウケイ酸ガラス基板などの無アルカリガラス基板などが挙げられる。無アルカリガラス基板の平均表面粗さ $R_a$ は0.1～5nm程度である。アルカリ含有ガラス基板の平均表面粗さ $R_a$ は0.1～10nm程度である。なお、本発明において、平均表面粗さ $R_a$ は、JIS B0601によって測定され、カットオフ値は0.8 $\mu$ m、評価長さは2.4 $\mu$ mとする。

【0009】アルカリ含有ガラス基板を用いる場合には、ガラス基板に含まれるアルカリイオンがITO膜へ拡散してITO膜の抵抗値に影響を及ぼすことを防ぐため、層（アルカリバリア層）として酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）膜などを形成することが好ましい。アルカリバリア層が形成されたアルカリ含有ガラス基板の平均表面粗さ $R_a$ は0.1～10nm程度であることが好ましい。

【0010】アルカリバリア層のガラス基板への形成方法は、特に限定されず、熱分解法（原料溶液を塗布後加熱して膜を形成する方法）、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法などが挙げられる。たとえば、 $SiO_2$ 膜の場合、 $SiO_2$ ターゲットを用いたRF（高周波）スパッタリング法、または、 $Si$ ターゲットを用いた、RFもしくはDC（直流）スパッタリング法などの成膜法が挙げられる。 $Si$ ターゲットを用いる場合、スパッタリングガスは $Ar-O_2$ 混合ガスを用い、 $SiO_2$ 膜が吸収のない透明な膜になるように $Ar$ と $O_2$ のガス比を定めることが好ましい。 $SiO_2$ 膜の膜厚は、アルカリバリア性能の観点から、10nm以上が好ましく、コスト面から500nm以下が適当である。

【0011】本発明における下地膜は、酸化ジルコニウムを主成分とする膜である。下地膜には、Hf、Fe、

Cr、Y、Ca、Siなどの不純物が含まれていてもよいが、不純物はその含量が、Zrと不純物元素との総量に対して10原子%以下、特に、1原子%以下であることが好ましい。

【0012】下地膜の膜厚(幾何学的膜厚)は1nm以上150nm以下である。この膜厚の下地膜が存在することにより、得られる導電膜付き基体の表面の平均表面粗さ $R_a$ を3.0nm以下に容易に制御できる。本発明における下地膜は、その上に成膜されるITO膜の結晶成長に影響し、ITO膜の結晶配向性を変えることができ、得られる導電膜付き基体の表面の平坦性に寄与する。

【0013】下地膜が比較的薄い場合、下地膜は島状の不連続な膜になっていると考えられ、この島状の下地膜が、ITO膜が(400)面に配向しやすいような、核形成を促進すると考えられる。一方、下地膜が比較的に厚い場合、下地膜は連続膜の状態になっていると考えられる。この場合、エピタキシャル的な作用により、ITO膜が(222)面に配向しやすくなると考えられる。

【0014】下地膜の膜厚が1nm未満では、ITO膜表面の平均表面粗さを小さくするという下地膜としての効果が得られない。下地膜の膜厚が150nm超では、下地膜としての効果が下がり、平均表面粗さ $R_a$ が3.0nm以下の導電膜付き基体を得ることが難しくなる。なお、以上に述べた下地膜の膜厚は平均膜厚のことであり、連続膜になっていない場合も同様とする。

【0015】下地膜の膜厚が1.5nm超30nm以下の場合、(400)/(222)回折強度比が0.1以上1.0以下となり、ITO膜表面の平均表面粗さ $R_a$ が2.5nm以下となる。下地膜の膜厚が30nm超150nm以下の場合、(400)/(222)回折強度比が0.1以下となって、ITO膜の(222)面の配向性が強くなり、ITO膜表面の平均表面粗さ $R_a$ が3.0nm以下となる。

【0016】下地膜の膜厚が1nm以上15nm以下の場合、ITO膜の主配向面が(400)となる。すなわち、(400)面の回折強度と(222)面の回折強度の比、(400)/(222)回折強度比が1.0超となり、ITO膜表面の平均表面粗さ $R_a$ が2.0nm以下となるので好ましい。さらに、下地膜の膜厚が5nm以上10nm以下の範囲では、ITO膜表面の平均表面粗さ $R_a$ が最も小さくなり、優れた平坦性が得られるので、特に好ましい。

【0017】下地膜の形成方法は、特に限定されず、熱分解法、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法などが挙げられる。たとえば、金属Zrターゲットを用いてRFもしくはDCスパッタリング法で形成する、または安定化ジルコニアターゲットを用いてRFスパッタリング法で形成する、などが挙げられる。安定化ジルコニアターゲットは、YやCaなどの不

純物が多いので、金属Zrターゲットを用いる方がより好ましい。

【0018】スパッタリング法としては、成膜速度の観点からDCスパッタリング法が好ましい。スパッタリングガスは、Ar-O<sub>2</sub>混合ガスを用い、下地膜が吸収のない透明な膜になるようにArとO<sub>2</sub>のガス比を定めることが好ましい。

【0019】本発明におけるITO膜としては、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>とからなる膜が挙げられ、その組成としては、(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>)の総量に対してSnO<sub>2</sub>が1~20質量%含まれていることが好ましい。ITO膜の膜厚は、抵抗値、透過率などの観点から100nm以上500nm以下であることが好ましい。比抵抗値は4×10<sup>-4</sup>Ωcm以下であることが好ましく、シート抵抗値としては20Ω/□以下であることが好ましい。

【0020】ITO膜の形成方法は、特に限定されず、熱分解法、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法などが挙げられる。たとえば、ITOターゲットを用い、RFまたはDCスパッタリング法で形成する方法が挙げられる。スパッタリングガスは、Ar-O<sub>2</sub>混合ガスを用い、ITO膜の比抵抗が最小になるようにArとO<sub>2</sub>のガス比を定めるのが好ましい。

【0021】スパッタリング時の成膜温度は、100℃以上500℃以下で行うことが好ましい。100℃より低いと、ITO膜が非晶質になりやすく、膜の耐薬品性が低下する。500℃より高いと、結晶性が促進され、膜表面の凹凸が大きくなる。

【0022】本発明の導電膜付き基体は、LCD、無機EL素子、有機EL素子などの表示デバイスの電極や、太陽電池の電極として好適である。特に、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に有機発光層とを有する有機EL素子において、ホール注入電極として本発明の導電膜付き基体を用いてなる有機EL素子は好適な例のひとつである。

#### 【0023】

【実施例】[例1] 洗浄したソーダライムシリケートガラス基板(平均表面粗さ $R_a$ は0.5nm)をスパッタリング装置にセットし、基板を250℃に加熱し、スパッタリング成膜の際も基板温度を250℃に保持した。この基板の上にアルカリバリア層として、SiO<sub>2</sub>膜をRFスパッタリング法で成膜した。このとき、ターゲットには、直径150mmの円盤状のSiターゲットを用いた。スパッタリングガスには、Ar-O<sub>2</sub>混合ガスを用いた。ArとO<sub>2</sub>のガス比は、Ar:O<sub>2</sub>=70:30(体積比)とし、全圧を0.6Paとした。0.5kWで放電し、成膜を行った。膜厚は20nmとした。このSiO<sub>2</sub>膜付き基板のSiO<sub>2</sub>膜表面の平均表面粗さ $R_a$ は0.5nmであった。

【0024】次に、SiO<sub>2</sub>膜上に、下地膜としてZrO<sub>2</sub>膜をDCスパッタリング法で成膜した。このとき、

ターゲットには、直径150mmの円盤状のZrターゲットを用いた。スパッタリングガスには、Ar-O<sub>2</sub>混合ガスを用いた。ArとO<sub>2</sub>のガス比は、Ar:O<sub>2</sub>=70:30(体積比)とし、全圧を0.6Paとした。0.3kWで放電し、成膜を行った。膜厚は8nmとした。

【0025】について、下地膜に接して、ITO膜をスパッタリング法で成膜した。ターゲットは、直径150mmの円盤状のITOターゲットを用いた。ITOターゲットの組成は、(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>)の総量に対してSnO<sub>2</sub>が10質量%のものを用いた。スパッタリングガスには、Ar-O<sub>2</sub>混合ガスを用いた。ArとO<sub>2</sub>のガス比は、Ar:O<sub>2</sub>=99.5:0.5(体積比)とし、全圧を0.6Paとした。0.3kWで放電し、成膜を行った。膜厚は150nmとした。得られたITO膜の組成はターゲットの組成と同じであった。また、導電性を四端針法により測定したところ、ITO膜の比抵抗値は $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (シート抵抗値は16.7 $\Omega/\square$ )であった。

【0026】得られた導電膜付き基体について、 $\theta/2\theta$ 法によるX線回折測定を行った。測定条件は、Cuターゲットの線源を用い、管電圧40kV、管電流20mA、サンプリング幅0.02度、走査速度4度/分、発散スリット1.0度、散乱スリット1.0度、受光スリット0.15mmとした。バックグラウンドを差し引いた後のピーク高さより求めた回折強度において、得られた(400)面の回折強度と(222)面の回折強度の

比、(400)/(222)回折強度比は2.0であった。このことから、このITO膜は、(400)面に配向していることがわかった。また、AFM(原子間力顕微鏡)により、得られた導電膜付き基体の表面の凹凸の状態を測定した結果、平均表面粗さR<sub>a</sub>は1.4nmであった。このとき、カットオフ値は0.8 $\mu\text{m}$ 、評価長さは2.4 $\mu\text{m}$ とした。

【0027】[例2]例1におけるZrO<sub>2</sub>膜(下地膜)の膜厚を45nmとした以外は例1と同様にして導電膜付き基体を作製した。例1と同様にX線回折測定をした結果、(400)/(222)回折強度比は0.04であった。このことから、このITO膜は、(222)面に配向していることがわかった。また、AFMにより例1と同様に表面の凹凸の状態を測定した結果、平均表面粗さR<sub>a</sub>は1.8nmであった。

【0028】[例3(比較例)]ZrO<sub>2</sub>膜(下地膜)を形成しない以外は例1と同様にして導電膜付き基体を作製した。AFMにより例1と同様に表面の凹凸の状態を測定した結果、平均表面粗さR<sub>a</sub>は5.0nmであった。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、成膜後の加熱処理やITO膜表面の研磨、酸処理などの複雑な製造工程を経ることなく、表面に凹凸が少なく優れた平坦性を有する導電膜付き基体を得ることができる。本発明の導電膜付きは優れた平坦性を有するため、有機EL素子の電極に好適であり、リーク電流やダークスポットを抑制できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード(参考)
G 0 2 F 1/1343		G 0 2 F 1/1343	5 G 3 2 3
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 B

Fターム(参考) 2H090 HA04 HB02X HC01 HC03  
JB02 JB03  
2H092 HA04 MA04 MA05 NA16 NA19  
4F100 AA17C AA20 AA27B AA33C  
AG00 AT00A BA03 BA07  
BA10A BA10C EH66 GB41  
JG01 JG01C JK15 YY00B  
YY00C  
4G059 AA08 AB11 AC12 GA01 GA04  
GA12  
5G307 FA01 FA02 FB01 FC03  
5G323 BA02 BB05